

**PRODUCTION OF LAMINATED GAS PERMSELECTIVE MEMBRANE****Publication number:** JP2071826**Publication date:** 1990-03-12**Inventor:** SAITO YUKIHIRO; ASAKAWA SHIRO; WARATANI KATSUNORI**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:****- international:** *B01D67/00; B01D69/10; B01D71/68; B01D67/00; B01D69/00; B01D71/00; (IPC1-7): B01D67/00; B01D69/10; B01D71/68***- european:****Application number:** JP19880221716 19880905**Priority number(s):** JP19880221716 19880905**Abstract of JP2071826**

**PURPOSE:** To produce a laminated gas permselective membrane having high permeability and high separating performance by using a thin polymer film having gas permselectivity as a first layer and a porous support for supporting the first layer as a second layer and by treating the surface of the support with plasma. **CONSTITUTION:** A soln. prepd. by dissolving a polyhydroxystyrene-polysulfone- polydimethylsiloxane terpolymer having gas permselectivity in benzene to about 2wt.% concn. is dropped on the surface of water and the resulting film of about 200Angstrom thickness spread on the surface of the water is used as a first layer. A porous support of arom. polysulfone or arom. polyether sulfone treated with plasma at 10-200W for 10sec-10min in the presence of an inert gas such as Ne, Ar, Kr or Xe is used as a second layer and brought into contact with the first layer to obtain a laminated gas permselective membrane. This membrane has considerably enhanced permeability while maintaining high selectivity.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-71826

⑤Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)3月12日  
 B 01 D 69/10 7824-4D  
 67/00 5 0 0 7824-4D  
 // B 01 D 71/68 7824-4D  
 審査請求 未請求 請求項の数 6 (全3頁)

⑭発明の名称 選択気体透過複合膜の製造法

⑯特 願 昭63-221716

⑰出 願 昭63(1988)9月5日

⑱発 明 者 齊 藤 幸 廣 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内  
 ⑱発 明 者 浅 川 史 朗 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内  
 ⑱発 明 者 藁 谷 克 則 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内  
 ⑲出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ⑳代 理 人 弁理士 栗 野 重 孝 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

選択気体透過複合膜の製造法

## 2. 特許請求の範囲

- 1) 選択気体透過性を有する高分子薄膜からなる第1層と、これを支持する多孔質支持体からなる第2層とを備え、前記第2層の多孔質支持体表面をプラズマ処理することを特徴とする選択気体透過複合膜の製造法。
- 2) 多孔質支持体材料が芳香族ポリスルホンより成ることを特徴とする請求項1記載の選択気体透過複合膜の製造法。
- 3) 多孔質支持体材料が芳香族ポリエーテルスルホンより成ることを特徴とする請求項1記載の選択気体透過複合膜の製造法。
- 4) 多孔質支持体表面をプラズマ処理するためのプラズマ気体がNe, Ar, Kr, Xe等の不活性気体であることを特徴とする請求項1記載の選択気体透過複合膜の製造法。
- 5) プラズマ出力が10W～200Wの範囲である請

~~求項1記載の選択気体透過複合膜の製造法。~~~~5) プラズマ出力が10W～200Wの範囲である請~~

求項1記載の選択気体透過複合膜の製造法。

6) プラズマ処理時間が10秒～10分の範囲である  
 請求項1記載の選択気体透過複合膜の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は混合気体からある一つの気体を選択透過させる気体分離用の選択気体透過複合膜の製造法に関するものである。

## 従来の技術

近年、混合気体より特定の気体を、高分子の膜を介して分離濃縮する技術が実用化され始め、既に空気中よりの酸素の濃縮、工業用水素分離濃縮及び炭酸ガスの回収などの分離膜が用いられている。特に空気中より酸素を濃縮するいわゆる酸素富化膜は、その用途が広く産業界に与える影響は大きい。現在実用化されている酸素富化膜で考えると、大量空気を処理するものとしては、ポリオルガノシロキサン系の膜が多く、膜材料固有の酸

素透過速度としては、約  $10^{-1} \text{ cc/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$  オーダーのものである。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、この系統の膜は、比較的気体透過性は大きい、一般的には酸素/窒素の分離比が $\sim 2$ と小さく、生成される酸素富化空気中の酸素濃度としては $\sim 30\%$ 程度である。一方、医療用などに用いられる酸素富化膜では、酸素/窒素の分離比が $3 \sim 4$ で、 $40\%$ 前後の酸素富化空気を得られるが、気体の処理量が少く、用いられている膜材料、例えばポリオレフィン系膜では酸素の透過速度は、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cc/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ と小さい。透過流量、及び分離性の大きい膜の出現は、現在の酸素富化空気の使用を大きく拡大することが予想されており、新しい高性能膜の開発が期待されている。

本発明は上記気体透過膜の必要性に対し、従来にない高透過性でかつ高分離性の膜の実現を可能とする選択気体透過複合膜の製造法を提供することを目的とするものである。

直接作用し、同一の高分子薄膜の第1層を積層した場合、当然通気性の良い多孔質支持体の方が特性が向上し、高透過性になる。

ここで示した多孔質支持体の表面処理は、処理された支持体を使用した選択気体透過複合膜が著るしく高気体透過性になっていることから、恐らく支持体表面がエッチングされ通気性を向上できたためと考えられる。しかし通常この様にエッチングされ、例えば多孔質支持体表面に存在する孔の孔径が大きくなったりした場合は当然高透過性になると同時に選択性の低下が観察されるはずであるが、この手法の場合条件設定を選択することで選択性を低下することなく、気体透過性のみを向上できるという特徴を持つ。

従って選択気体透過複合膜の特性向上する上できわめて有効な手段である。

実施例

以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

<実施例1>

選択気体透過性を有する第1層の高分子として

課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するもので、その技術的な手段は選択気体透過性を有する高分子薄膜の第1層と、これを支持する多孔質支持体の第2層とを備え、第1層を第2層上に形成するに際し、前記第2層の多孔質支持体表面をプラズマ処理することにある。

作用

本発明は、第2層の多孔質支持体表面をプラズマ処理するが選択気体透過複合膜の高性能化に有効であるという知見に基づいている。これは選択気体透過膜を構成している多孔質支持体の表面状態が非常に鋭敏に、その気体透過性に影響するためである。特に芳香族ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホン系材より得られる多孔質支持体はいわゆる非対称構造を有しており、その表面にはスキン層と呼ばれる緻密層が存在する。そしてその層が多孔質支持体の通気性を支配しているため、特に表面状態が大きく影響する。この多孔質支持体の通気性は選択気体透過複合膜の特性にも

ポリヒドロキシステレンーポリスルホンーポリジメチルシロキサン3元共重合体（ジロキサン含有率 $60\%$ ）を用い、この共重合体の2重量%ベンゼン溶液を調整した。この溶液を清浄な水面に滴下し約  $200 \text{ \AA}$  の水面展開膜を作製した。多孔質支持体としては芳香族ポリスルホンよりなる（東洋クロス社製）非対称構造のものを使用した。この支持体表面をArプラズマ（ $50 \text{ W}$ 、 $2 \text{ 分}$ ）処理し、その後上記水面展開膜と接触させ選択透過性複合膜を得た。その時の特性は酸素の透過速度が  $3.6 \times 10^{-1} \text{ cc/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$  で、酸素と窒素の選択性は  $2.1$  であった。

<実施例2>

実施例1と同様の方法により、プラズマ処理をしていないポリスルホン多孔質支持体を使用して選択気体透過複合膜を作製した。その時の特性は酸素透過速度は  $0.9 \times 10^{-1} \text{ cc/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$  で、選択性は  $2.1$  であった。

この様にシリコー系の共重合体を用いた選択気体透過性複合膜では、支持体をプラズマ処理する

ことで酸素透過速度が約3倍に増加し、かつ選択性は殆んど変わらないという高性能化が可能である。図にその結果を図示した。(A)が比較例、(B)が本発明の実施例である。

なお、多孔質支持体としては非対称構造を有、表面スキン層の存在するものが効果的である。高分子薄膜の第1層としてはシリコン共重合体についてのみその効果を示したが何等限定されるものではない。たとえば最近高透過性で注目を集めているアセチレン系の高分子薄膜、あるいは高選択透過性で知られている4-メチルペンテン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフマル酸エステル及び共重合体等の薄膜を用いた選択気体透過複合膜にも有効である。

#### 発明の効果

以上のように本発明は選択気体透過性を有する高分子薄膜の第1層と、これを支持する多孔質支持体の第2層を有する選択気体透過複合膜の製造法において、前記第2層の多孔質支持体表面をプラズマ処理することで、選択気体透過複合膜につ

いて高選択性を維持しながら透過性を大巾に向上するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は、本発明の一実施例における選択気体透過複合膜の製造法により作成した複合膜と比較例の膜特性を比較する線図である。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 孝 ほか1名

